

Krause

L27 ANSWER 32 OF 48 CAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS
AN 1981:516495 CAPLUS Full-text
DN 95:116495
TI Heat stabilizers for halogen-containing resins
PA Nakagawa, Takayuki, Japan
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.
CODEN: JKXXAF
DT Patent
LA Japanese

FAN.CNT 1

| | PATENT NO. | KIND | DATE | APPLICATION NO. | DATE |
|------|----------------|------|----------|-----------------|----------|
| PI | [REDACTED] | A2 | 19810516 | JP 1979-131212 | 19791011 |
| PRAI | JP 1979-131212 | | 19791011 | | |

AB The heat resistance of halogen-containing resins, e.g., PVC [9002-86-2], vinyl acetate-vinyl chloride copolymer [9003-22-9], and ethylene-vinyl chloride copolymer [25037-78-9], is improved by addition of polyglycols, e.g., polyethylene glycol [25322-68-3], and ethylene glycol-propylene glycol block copolymer [9003-11-6], and β -diketones, e.g., acetylacetone [123-54-6], benzoylacetone [93-91-4], and p-methoxystearoylaceto-phenone [60462-06-8].

IT 9002-86-2

RL: USES (Uses)

(heat stabilizers for, polyglycols and diketones as)

IT 25322-68-3

RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)

(heat stabilizers, containing diketones, for vinyl chloride polymers)

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—55445

⑪ Int. Cl.³
C 08 L 27/00
C 08 K 5/07
// (C 08 L 27/00
71/00)

識別記号
C A B

庁内整理番号
6946—4 J
6911—4 J

⑬ 公開 昭和56年(1981)5月16日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ ハロゲン含有樹脂組成物

三重県三重郡菰野町大字音羽83
3番地

⑯ 特 願 昭54—131212

⑰ 出 願 人 中川孝之

⑱ 出 願 昭54(1979)10月11日

三重県三重郡菰野町大字音羽83
3番地

⑲ 発 明 者 中川孝之

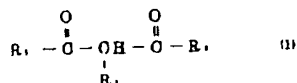
明 細 書

1. 発明の名称

ハロゲン含有樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

ハロゲン含有樹脂にポリグリコールの少なくとも一種及び一般式(1)で示されるβ-ジケトン化合物を添加してなることを特徴とする安定化されたハロゲン含有樹脂組成物。



(式中、R₁ 及び R₂ は、アルキル、アリール、アルキルアリール基を示し、R₃ は水素原子、又は -CO-R₄ を示す。R₄ はアルキル又はアリール基を示す。)

3. 発明の詳細な説明

本発明は安定化されたハロゲン含有樹脂組成物に関する。更に本発明は新規の安定剤組成物を含有する安定なハロゲン含有樹脂組成物に関するものであり、ハロゲン含有樹脂に対し、ポリグリコールの少なくとも一種及びβ-ジケトン化合物を添加してなる安定化されたハロゲン含有樹脂組成物に関するものである。

一般にハロゲン含有樹脂はその使用目的に応じてカレンダー加工、押出し加工などの熱成形加工を行なう、この際に主として脱ハロゲン化水素に起因する熱分解を起しやすく、このため加工製品に機械的性質の劣化、色調の悪化を生じ樹脂本来の特性が低下する。従ってこれを防止して安定化する目的で従来から種々の金属塩安定剤を主体とする安定化剤を添加配合することによってハロゲン含有樹脂を安定化してきた。

そして従来の金属安定剤は、カドミウム-バリウム又はカドミウム-鉛-バリウムなどの組合せに有機亜リン酸エステル、フェノール系化合物、エポキ

(2)

シ化合物などを併用添加してハロゲン含有樹脂組成物の安定化を試みているが、カドミウムや鉛系の金属安定剤は毒性が強く、現在ではその使用は大きく制限されている。従ってこのカドミウムや鉛系の金属安定剤を使用せずに金属石鹼又は非金属安定剤等を用いてハロゲン含有樹脂の熱劣化を防止し安定化しなければならない。

しかし、このような方法では、ある程度の熱安定性は得られるが、カドミウムや鉛系の金属安定剤を用いた場合に比べて熱安定性は満足すべきものではない。

本発明者はこの低毒性又は無毒性安定剤組成物における前述の欠点を解決すべく鋭意研究した結果、熱による劣化に対して秀れた安定性を有するハロゲン含有樹脂組成物を開発することに成功したものである。

すなわち本発明はハロゲン含有樹脂にポリグリコールの少なくとも一種及び一般式(1)で示されるβ-ジケトン化合物を添加してなることを特徴とする安定化されたハロゲン含有樹脂組成物に関するもので

(1)

ド-メトキシステアロイルアセトフェノン、トリペンゾイルメタン、ステアロイルアセトン等が挙げられる。

本発明の前記各成分の添加量はハロゲン含有樹脂100重量部に対してポリグリコールの量は0.01~3.0重量部、好ましくは0.05~1.0重量部が適当である。又β-ジケトン化合物の量は0.005~3.0重量部、好ましくは0.01~1.0重量部が適当である。

又本発明の組成物に対して、金属石鹼の併用が可能である。この場合の金属成分の例としてはLi、Na、K、Ca、Ba、Zn等があり、有機酸残基としてはカルボン酸及びフェノール残基がある。

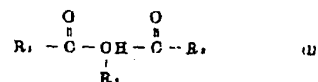
本発明の組成物に安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、界面活性剤、滑剤、着色剤、充填剤、化学生薬剤、帯電防止剤、難燃剤等の添加剤を加えて更にその性能の向上をはかる事が行なわれて良いことは当然である。

(2)

本発明に使用される全ハロゲン樹脂にはポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-エチレン共重合体及びポリ塩化ビニルと共

(3)

ある。



(上式中R₁及びR₂はアルキル、アリール、アルキルアリール、基を示し、R₁は水素原子、又はCO-R₁を示す。R₂はアルキル又はアリール基を示す。)

本発明を更に詳しく説明する。本発明で用いられるポリグリコールとしては、ポリエチレングリコール(以下PEOと称す。)ポリプロピレングリコール(以下PPGと称す。)ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールのブロックポリマー等が挙げられる。これらポリグリコールの望ましい分子量は400~40,000好ましくは2000~20,000である。

前記一般式(1)で示される代表的なβ-ジケトン化合物としては、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、ジベンゾイルメタン、ステアロイルアセトフェノン、パルミトイルアセトフェノン、ラウロイルアセトフェノン、ヘプタノイルアセトフェノン、1,4-ジフェニルブタン、1,4-ジオントロイルアセトン等が挙げられる。

(4)

重合体、例えばアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体などの配合品がある。

次に本発明を実施例によって具体的に説明するが本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に制約されるものではない。

実施例 (1~18)

本発明による安定剤系の効果をみるために、次の配合物をカレンダー加工して厚さ1mmのシートを作成しこのシートから15×15mm寸法の試験片を切り取り190℃のギヤーオープンテストを行った。熱劣化の変化をロビンド比色計を用いて調べた、その結果を表-2に示す。

(配合)

| | |
|-------------|---------|
| ポリ塩化ビニル樹脂 | 1,000 g |
| ステアリン酸カルシウム | 5 g |
| ステアリン酸亜鉛 | 4 g |
| ジオクチルフタレート | 500 g |
| エポキシ化大豆油 | 25 g |

(5)

安定化助剤 (表-1)

表-1

| 実施例 | 安定化助剤 |
|-----|---|
| 1 | 無添加 |
| 2 | PEG(平均分子量 10,000) 10g |
| 3 | PPG(平均分子量 4,000) 10g |
| 4 | ベンゾイルアセトン 1g |
| 5 | ステアロイルアセトフェニン 1g |
| 6 | PEG(平均分子量 10,000) 5g + ベンゾイルアセトン 0.5g |
| 7 | PEG(平均分子量 10,000) 10g + ベンゾイルアセトン 1g |
| 8 | PEG(平均分子量 10,000) 50g + ベンゾイルアセトン 5g |
| 9 | PPG(平均分子量 2,000) 10g + ベンゾイルアセトン 1g |
| 10 | PEG(平均分子量 10,000) 10g + ジベンゾイルノタン 1g |
| 11 | PEG(平均分子量 10,000) 10g + ステアロイルアセトフェニン 1g |
| 12 | PEG(平均分子量 10,000) 10g + トリベンゾイルノタン 1g |
| 13 | PEG(平均分子量 10,000) 10g + P-ノトキシステアロイルアセトフェニン 1g |
| 14 | PEG(平均分子量 10,000) 10g + トルオイルアセトン 1g |
| 15 | PPG(平均分子量 4,000) 10g + ベンゾイルアセトン 1g |
| 16 | PPG(平均分子量 2,000) 10g + ステアロイルアセトフェニン 1g |
| 17 | PPG, PPGブロックポリマー(PEG70g 平均分子量 5,000) 10g + ベンゾイルアセトン 1g |
| 18 | PEG, PPGブロックポリマー(PEG40g 平均分子量 4,800) 10g + ベンゾイルアセトン 1g |

(1)

表-2

| 実施例 | X分後のカラーインデックス (ON ₅₀) | | | | | |
|-----|-----------------------------------|-----|-----|-----|-----|------|
| | 初期着色 | 5分 | 15分 | 30分 | 60分 | 120分 |
| 1 | 5 | 7 | 10 | 13 | 16 | 黒色 |
| 2 | 4 | 6 | 8 | 11 | 13 | 15 |
| 3 | 4 | 6 | 9 | 11 | 14 | 15 |
| 4 | 3 | 4 | 6 | 8 | 11 | 13 |
| 5 | 2 | 3 | 5 | 6 | 10 | 12 |
| 6 | 1.5 | 2 | 3.5 | 5 | 8 | 10.5 |
| 7 | 1 | 2 | 3 | 5 | 7 | 9.5 |
| 8 | 1 | 1.5 | 2 | 4 | 6 | 9 |
| 9 | 1 | 2 | 3 | 5 | 7 | 10 |
| 10 | 1 | 2 | 3 | 5 | 7 | 10 |
| 11 | 1 | 1.5 | 2.5 | 4 | 7 | 9 |
| 12 | 1 | 2 | 3 | 5 | 7 | 10 |
| 13 | 1 | 2 | 3 | 5.5 | 8 | 10 |
| 14 | 1 | 2 | 3.5 | 5.5 | 7 | 10 |
| 15 | 1 | 2 | 3 | 4 | 6 | 9 |
| 16 | 1 | 2 | 3 | 5 | 7 | 10 |
| 17 | 1 | 2 | 3.5 | 6 | 8 | 10.5 |
| 18 | 1 | 2 | 3 | 5 | 7 | 10 |

(2)

実施例 19 ~ 26

次の配合で実施例 1 ~ 18 と同様に試験を実施した。
得られた結果を表-4 に示す。

〔配合〕

| | |
|------------------|--------|
| ポリ塩化ビニル樹脂 | 1,000g |
| ステアリン酸カルシウム | 5g |
| ステアリン酸亜鉛 | 5g |
| トリスノニルフェニルホスファイト | 10g |
| エポキシ化大豆油 | 20g |

安定化助剤 (表-3)

表-3

| 実施例 | 安定化助剤 |
|-----|---|
| 19 | 無添加 |
| 20 | PEG(平均分子量 20,000) 10g |
| 21 | ステアロイルアセトフェニン 1g |
| 22 | PEG(平均分子量 20,000) 10g + ベンゾイルアセトン 1g |
| 23 | PEG(平均分子量 10,000) 10g + ステアロイルアセトフェニン 1g |
| 24 | PEG(平均分子量 10,000) 10g + トリベンゾイルノタン 1g |
| 25 | PPG(平均分子量 6,000) 10g + ベンゾイルアセトン 1g |
| 26 | PEG, PPGブロックポリマー(PIM80g 平均分子量 8,000) 10g + ベンゾイルアセトン 1g |

(3)

表-4

| 実施例 | X分後のカラーインデックス (ON ₅₀) | | | | | |
|-----|-----------------------------------|----|-----|-----|-----|------|
| | 初期着色 | 5分 | 15分 | 30分 | 60分 | 120分 |
| 19 | 5 | 7 | 9 | 12 | 15 | 黒色 |
| 20 | 4 | 6 | 8 | 11 | 13 | 15 |
| 21 | 2.5 | 4 | 6 | 8 | 12 | 14 |
| 22 | 1.5 | 3 | 5 | 7 | 8 | 10 |
| 23 | 1 | 2 | 3 | 5 | 7 | 9 |
| 24 | 1.5 | 2 | 3 | 5 | 7 | 10 |
| 25 | 1.5 | 2 | 3.5 | 5 | 7 | 10.5 |
| 26 | 1 | 2 | 3 | 5 | 8 | 11 |

実施例 27 ~

次の配合で実施例 1 ~ 18 と同様に試験を実施した。
得られた結果を表-5 に示す。

〔配合〕

| | |
|-------------|------|
| ポリ塩化ビニル樹脂 | 800g |
| 塩素化ポリエチレン | 270g |
| アジピン酸ジオクチル | 320g |
| ステアリン酸ノブチル | 15g |
| ステアリン酸カルシウム | 6g |
| ステアリン酸亜鉛 | 5g |
| 炭酸カルシウム | 10g |

安定化助剤 (表-5)

(4)

表 - 5

| 実施例 | 安 定 化 効 果 |
|-----|---|
| 27 | 黒 色 加 |
| 28 | PEO(平均分子量 4800) 10 g |
| 29 | ラウロイルアセトフェノン 1 g |
| 30 | PEO(平均分子量 4200) 10 g + ベンゾイルアセトン 15 g |
| 31 | PEO(") 12 g + ラウロイルアセトフェノン 1 g |
| 32 | PEO(") 12 g + トリベンゾイルアセトン 2 g |
| 33 | PEO, PPGブロックポリマー (PEO 25 g 平均分子量 4800) 10 g + ベンゾイルアセトン 18 g |

表 - 6

| 実施例 | X分後のカラーインデックス (ON ₀) | | | | | |
|-----|----------------------------------|-----|------|------|------|-------|
| | 初発着色 | 5 分 | 15 分 | 30 分 | 60 分 | 120 分 |
| 27 | 5 | 7 | 9 | 12 | 15 | 黒 色 |
| 28 | 4 | 6 | 8 | 11 | 13 | 15 |
| 29 | 2 | 4 | 6 | 9 | 11 | 14 |
| 30 | 1 | 2 | 4 | 7 | 9 | 12 |
| 31 | 1 | 2 | 3 | 5 | 8 | 10 |
| 32 | 1.5 | 2 | 4 | 6 | 9 | 11 |
| 33 | 1 | 2 | 3.5 | 5 | 8 | 11 |

00